

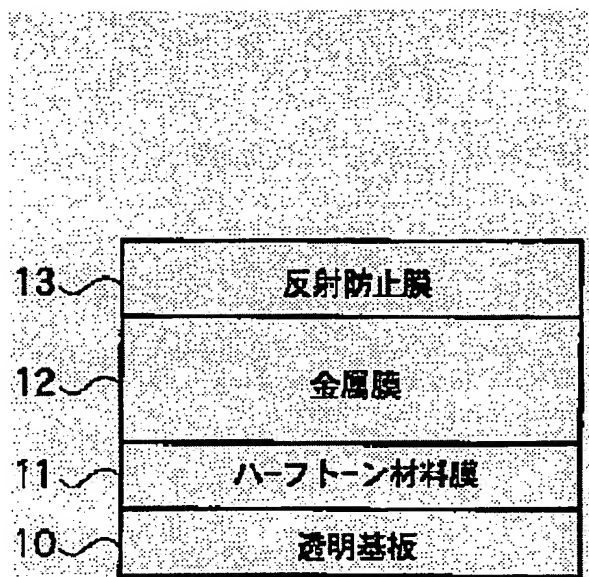
**HALFTONE TYPE PHASE SHIFT MASK BLANK AND HALFTONE TYPE PHASE SHIFT MASK**

**Patent number:** JP2000181049  
**Publication date:** 1999-11-29  
**Inventor:** MITSUI MASARU  
**Applicant:** HOYA CORP  
**Classification:**  
- **International:** G03F1/08; G03F1/14; H01L21/027  
- **European:**  
**Application number:** JP19980361531 19981218  
**Priority number(s):** JP19980361531 19981218

Report a data error here

**Abstract of JP2000181049**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a halftone type phase shift mask and a halftone type phase shift mask blank, capable of high precision patterning and having high acid resistance and reliability. **SOLUTION:** This phase shift mask blank has a transparent substrate 10, a halftone material film 11 laminated on the substrate 10, and a metal film 12 laminated on the film 11. The amount of an etching rate increasing component and/or an etching rate decreasing component in the metal film 12 is stepwise and/or continuously increased and/or decreased from the surface side toward the substrate 10 side, so that the etching rate of the film 12 is stepwise and/or continuously increased from the surface side toward the substrate 10 side.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2000-181049  
(P2000-181049A)

(43)公開日 平成12年6月30日(2000.6.30)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
G 0 3 F 1/08		C 0 3 F 1/08	A 2 H 0 9 5
	1/14	1/14	E 5 F 0 4 6
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 P
			5 2 8

審査請求 有 請求項の数10 O L (全 12 頁)

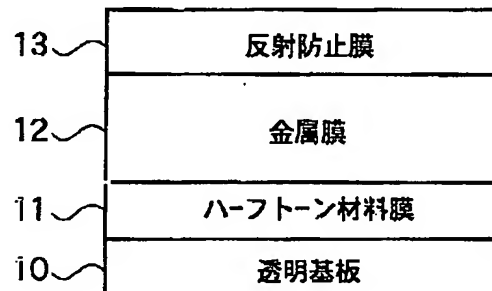
(21)出願番号	特願平10-361531	(71)出願人	000113263 ホーヤ株式会社 東京都新宿区中落合2丁目7番5号
(22)出願日	平成10年12月18日(1998.12.18)	(72)発明者	三井 勝 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内
		(74)代理人	100091362 弁理士 阿仁屋 節雄 (外2名)
		Fターム(参考)	2H095 BB03 BC14 BC17 BC24 5F046 AA25 BA08

(54)【発明の名称】 ハーフトーン型位相シフトマスクブランク及びハーフトーン型位相シフトマスク

(57)【要約】

【課題】 高精度のパターニングが可能で、かつ、耐酸性及び信頼性の高い位相シフトマスク及び位相シフトマスクブランクを提供することを解決すべき課題とする。

【解決手段】 透明基板10と、この透明基板上に積層されたハーフトーン材料膜11と、このハーフトーン材料膜上に積層された金属膜12を有するハーフトーン型位相シフトマスクブランクにおいて、前記金属膜は、表面側から透明基板側に向かって段階的に及び／又は連続的にエッチングレートが速くなるように、エッチングレートが速くなる成分及び／又は遅くなる成分が表面側から透明基板側に向かって段階的に及び／又は連続的に増加及び／又は減少するように構成した。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明基板と、この透明基板上に積層されたハーフトーン材料膜と、このハーフトーン材料膜上に積層された金属膜とを有するハーフトーン型位相シフトマスクブランクにおいて、

前記金属膜は、表面側から透明基板側に向かって段階的に、又は、連続的に、又は、一部が段階的で他の一部が連続的に、エッチングレートが異なる材料で構成される領域が存在しており、エッチングレートが表面側から透明基板側に向かうにしたがって段階的に、又は、連続的に、又は、一部が段階的で他の一部が連続的に、速くなる領域が存在するように設定されており、

また、前記金属膜は、主成分となる金属の外に1又は2以上の他の成分を含む複数の成分で構成されており、これら複数の成分のうち前記金属以外の成分は、前記金属のみで構成した膜のエッチングレートと比較して前記金属膜のエッチングレートを速くする成分であるか、又は、遅くする成分であるか、又は、速くする成分と遅くする成分とを含む複数の成分であるか、のいずれかであり、

前記エッチングレートを速くする成分は、前記金属膜の表面側から透明基板側に向かうにしたがってその成分含有量が連続的に増加する領域が存在するように前記金属膜に分布されており、

前記エッチングレートを遅くする成分は、前記金属膜の表面側から透明基板側に向かうにしたがってその成分含有量が連続的に減少する領域が存在するように前記金属膜に分布されていることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクブランク。

【請求項2】 請求項1に記載のハーフトーン型位相シフトマスクブランクにおいて、

前記金属膜は、前記ハーフトーン材料膜とエッチング特性が異なる材料で構成されていることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクブランク。

【請求項3】 請求項2に記載のハーフトーン型位相シフトマスクブランクにおいて、

前記ハーフトーン材料膜がモリブデン及びシリコンを主成分とし、前記金属膜がクロムを主成分とするものであることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクブランク。

【請求項4】 請求項1ないし3のいずれかに記載のハーフトーン型位相シフトマスクブランクにおいて、

前記エッチングレートを速くする成分が窒素であり、遅くする成分が炭素であることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクブランク。

【請求項5】 透明基板と、この透明基板上に形成されたハーフトーン材料膜と、このハーフトーン材料膜上に形成された金属膜とを有するハーフトーン型位相シフトマスクブランクにおいて、

前記ハーフトーン材料膜は、金属及びシリコンを含有す

る材料で構成され、前記金属膜は、クロムを主成分とする材料で構成され、

前記金属膜の透明基板側寄りの領域には窒素を含む成分が含有され、金属膜の表面側寄りの領域には炭素を含む成分が含有されており、

前記金属膜は、前記金属膜の表面側から透明基板側に向かうにしたがって窒素含有量が連続的に増加する領域、又は、炭素含有量が連続的に減少する領域、又は、前記金属膜の表面側から透明基板側に向かうにしたがって窒素含有量が連続的に増加すると同時に炭素含有量が連続的に減少する領域、のいずれかの領域を有することを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクブランク。

【請求項6】 請求項1ないし5に記載のハーフトーン型位相シフトマスクブランクにおいて、

前記金属膜上に反射防止膜が形成されていることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクブランク。

【請求項7】 請求項6に記載のハーフトーン型位相シフトマスクブランクにおいて、

前記反射防止膜は、前記金属膜を構成する金属と、少なくとも酸素とを含むものであることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクブランク。

【請求項8】 請求項7に記載のハーフトーン型位相シフトマスクブランクにおいて、

前記金属膜と前記反射防止膜とが厚さ方向に一体になって連続する層として形成されていることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクブランク。

【請求項9】 請求項1ないし8のいずれかに記載のハーフトーン型位相シフトマスクブランクの前記金属膜及び前記ハーフトーン材料膜をパターンニングしてハーフトーン材料膜パターンが形成されてなることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスク。

【請求項10】 請求項9に記載のハーフトーン型位相シフトマスクにおいて、

前記ハーフトーン材料膜パターンが形成されている領域、又は、前記ハーフトーン材料膜パターンが形成されていない領域、又は、前記ハーフトーン材料膜パターンが形成されている領域及び前記ハーフトーン材料膜パターンが形成されていない領域の双方の領域のいずれかの領域において、前記金属膜がハーフトーン材料膜上に形成されていることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスク。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、マスクを通過する露光光間に位相差を与えることにより、転写パターンの解像度を向上できるようにした位相シフトマスク及びその素材としての位相シフトマスクブランクに関し、特に、いわゆるハーフトーン型位相シフトマスク及びハーフトーン型位相シフトマスクブランクに関する。

【0002】

【従来の技術】半導体LSI製造の際等においては、微細パターン露光の際のマスクとしてフォトマスクが用いられる。このフォトマスクの一種として、マスクを通過する露光光間に位相差を与えることにより、転写パターンの解像度を向上できるようにした位相シフトマスクが用いられている。

【0003】近年、この位相シフトマスクの一種として、ハーフトーン型位相シフトマスクが開発され、用いられるようになった。

【0004】このハーフトーン型位相シフトマスクの一つに、特に単一のホール、ドット、又は、ライン等の孤立したパターン転写に適したものとして、特開平6-332152号公報に記載のハーフトーン型位相シフトマスクが知られている。

【0005】この公報記載のハーフトーン型位相シフトマスクは、透明基板上に形成するマスクパターンを、実質的に露光に寄与する強度の光を透過させる光透過部と、実質的に露光に寄与しない強度の光を透過させる光半透過部とで構成し、かつ、この光半透過部を通過する光の位相をシフトさせて、この光半透過部を通過した光の位相が前記光透過部を通過した光の位相に対して実質的に反転する関係となるようにすることにより、前記光透過部と半光透過部との境界部近傍を通過した光が互いに打ち消し合うようにして、前記境界部のコントラストを良好に保持できるようにしたものである。

【0006】このようなハーフトーン型位相シフトマスクは、光半透過部が、露光光を実質的に遮断する遮光機能と光の位相をシフトさせる位相シフト機能との二つの機能を兼ねることになるので、遮光膜パターンと位相シフト膜パターンとを別々に形成する必要がなく、構成が単純で製造も容易であるという特徴を有している。

【0007】このハーフトーン型位相マスクの素材としてのハーフトーン型位相マスクブランクの一例として、図8及び図9に示すものが知られている。

【0008】図8(a)に示すハーフトーン型位相マスクブランクは、透明基板1上に、たとえば、モリブデン・シリコン(MoSSi)系ハーフトーン材料膜2が形成されたものである。また、図9(a)に示すハーフトーン型位相マスクブランクは、透明基板1上にモリブデン・シリコン系ハーフトーン材料膜2が形成され、さらにこのハーフトーン材料膜2上に、電子線露光時に前記透明基板1が帯電して、電子線の進行経路が不安定になることを防止するためのモリブデン金属膜3が形成されたものである。

【0009】これらのハーフトーン型位相マスクブランクからハーフトーン型位相マスクを製造するには、図8(b)及び図9(b)に示すように、まず、それぞれハーフトーン材料膜2上にレジスト膜4を形成する。次にこのレジスト膜4に対して電子線露光及び現像を行なった後、図8(c)及び図9(c)に示すように、所望の

レジストパターン5を形成する。ところが、このレジストパターン5をマスクとしてモリブデン金属膜3及び/又はハーフトーン材料膜2をエッチングするとき、レジストパターン5自体もそのエッジ部分からエッチングされてしまうため、ハーフトーン材料膜2の寸法制御が正確に行なわれず、その結果、ハーフトーン材料膜2を高精度にエッチングすることができないという問題があった。

【0010】また、成膜からハーフトーン型位相シフトマスクができあがるまでの各処理工程では、酸やアルカリ等の各種薬品を使用することがある。このため、これらの薬品の作用により、ハーフトーン材料膜2が特性変化を起こして、希望するハーフトーン特性が得られなくなるといった問題も生じていた。

【0011】この様な問題点を解決するために、図10(a)に示すように、ハーフトーン材料膜2に対して選択エッチング可能な金属膜6を、前記ハーフトーン材料膜2上に形成したハーフトーン型位相シフトマスクブランクが、特開平8-101493号公報において提案されている。

【0012】このハーフトーン型位相シフトマスクブランクは、透明基板1上に、 $\text{MoSiOxNy}$  ( $x \cdot y$ : 整数) ハーフトーン材料膜2を形成し、このハーフトーン材料膜2上にCr金属膜6を積層した構成となっている。

【0013】このような構成とすることにより、Cr金属膜6と $\text{MoSiOxNy}$ ハーフトーン材料膜2とをそれぞれ独立してエッチング処理できるので、ハーフトーン材料膜2に対して種々の好ましい処理を施すことができ、前記ハーフトーン材料膜2を高精度にパターンニングすることができることが可能となった。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、図10(a)に示すハーフトーン型位相シフトブランクにおいては、ハーフトーン型位相シフトマスクを製造する際に、前記金属膜6上にレジスト膜7を形成し、図10(b)に示すように、前記レジスト膜7に対して電子線露光を行なった後に現像を行なって、図10(c)に示すように所望のレジストパターン8を形成し、このレジストパターン8をマスクとして前記金属膜6、又は、金属膜6及びハーフトーン材料膜2をエッチングするとき、ハーフトーン材料膜2上に金属膜6中の金属が残り、その微細な金属をマスクとして前記ハーフトーン材料膜2がパターンニングされてしまうので、パターンの欠陥が発生するといった問題がある。

【0015】また、 $\text{MoSiOxNy}$ ハーフトーン材料膜2上に選択エッチング可能なCr金属膜を形成して、このCr金属膜6をウェットエッチングでパターンニングしたときに、Cr金属膜6のエッチングレートが遅いため、 $\text{MoSiOxNy}$ ハーフトーン材料膜2に全く影

響がないとはいえず、光学特性に少なからず影響を与えている。

【0016】さらに、ハーフトーン材料膜2とCr金属膜6との密着強度が十分でなく、膜剥離が発生してしまうといった問題もある。

【0017】本発明は、前述した従来の問題点に鑑みてなされたもので、高精度のパターニングが可能で、かつ、耐酸性及び信頼性の高いハーフトーン型位相シフトマスク及びハーフトーン型位相シフトマスクブランクを提供することを解決すべき課題とする。

【0018】

【課題を解決するための手段】前述した課題を解決するために、第1の発明は、透明基板と、この透明基板上に積層されたハーフトーン材料膜と、このハーフトーン材料膜上に積層された金属膜とを有するハーフトーン型位相シフトマスクブランクにおいて、前記金属膜は、表面側から透明基板側に向かって段階的に、又は、連続的に、又は、一部が段階的で他の一部が連続的に、エッチングレートが異なる材料で構成される領域が存在しており、エッチングレートが表面側から透明基板側に向かうにしたがって段階的に、又は、連続的に、又は、一部が段階的で他の一部が連続的に、速くなる領域が存在するように設定されており、また、前記金属膜は、主成分となる金属の外に1又は2以上の他の成分を含む複数の成分で構成されており、これら複数の成分のうち前記金属以外の成分は、前記金属のみで構成した膜のエッチングレートと比較して前記金属膜のエッチングレートを速くする成分であるか、又は、遅くする成分であるか、又は、速くする成分と遅くする成分とを含む複数の成分であるか、のいずれかであり、前記エッチングレートを速くする成分は、前記金属膜の表面側から透明基板側に向かうにしたがってその成分含有量が連続的に増加する領域が存在するように前記金属膜に分布されており、前記エッチングレートを遅くする成分は、前記金属膜の表面側から透明基板側に向かうにしたがってその成分含有量が連続的に減少する領域が存在するように前記金属膜に分布されていることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクブランクである。

【0019】第2の発明は、第1の発明にかかるハーフトーン型位相シフトマスクブランクにおいて、前記金属膜は、前記ハーフトーン材料膜とエッチング特性が異なる材料で構成されていることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクブランクである。

【0020】第3の発明は、第2の発明にかかるハーフトーン型位相シフトマスクブランクにおいて、前記ハーフトーン材料膜がモリブデン及びシリコンを主成分とし、前記金属膜がクロムを主成分とするものであることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクブランクである。

【0021】第4の発明は、第1ないし第3のいずれか

の発明にかかるハーフトーン型位相シフトマスクブランクにおいて、前記エッチングレートを速くする成分が窒素であり、遅くする成分が炭素であることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクブランクである。

【0022】第5の発明は、透明基板と、この透明基板上に形成されたハーフトーン材料膜と、このハーフトーン材料膜上に形成された金属膜とを有するハーフトーン型位相シフトマスクブランクにおいて、前記ハーフトーン材料膜は、金属及びシリコンを含有する材料で構成され、前記金属膜は、クロムを主成分とする材料で構成され、前記金属膜の透明基板側寄りの領域には窒素を含む成分が含有され、金属膜の表面側寄りの領域には炭素を含む成分が含有されており、前記金属膜は、前記金属膜の表面側から透明基板側に向かうにしたがって窒素含有量が連続的に増加する領域、又は、炭素含有量が連続的に減少する領域、又は、前記金属膜の表面側から透明基板側に向かうにしたがって窒素含有量が連続的に増加すると同時に炭素含有量が連続的に減少する領域、のいずれかの領域を有することを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクブランクである。

【0023】第6の発明は、第1ないし第5のいずれかの発明にかかるハーフトーン型位相シフトマスクブランクにおいて、前記金属膜上に反射防止膜が形成されていることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクブランクである。

【0024】第7の発明は、第6の発明にかかるハーフトーン型位相シフトマスクブランクにおいて、前記反射防止膜は、前記金属膜を構成する金属と、少なくとも酸素とを含むものであることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクブランクである。

【0025】第8の発明は、第7の発明にかかるハーフトーン型位相シフトマスクブランクにおいて、前記金属膜と前記反射防止膜とが厚さ方向に一体になって連続する層として形成されていることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクブランクである。

【0026】第9の発明は、第1ないし第8のいずれかの発明にかかるハーフトーン型位相シフトマスクブランクの前記金属膜及び前記ハーフトーン材料膜をパターンニングしてハーフトーン材料膜パターンが形成されてなることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクである。

【0027】第10の発明は、第9の発明にかかるハーフトーン型位相シフトマスクにおいて、前記ハーフトーン材料膜パターンが形成されている領域、又は、前記ハーフトーン材料膜パターンが形成されていない領域、又は、前記ハーフトーン材料膜パターンが形成されている領域及び前記ハーフトーン材料膜パターンが形成されていない領域の双方の領域のいずれかの領域において、前記金属膜がハーフトーン材料膜上に形成されていることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスク。

【0028】

【作用】上述の第1の発明によれば、ハーフトーン材料膜上に積層された金属膜を、厚さ方向基板に向かってその成分を変化させるようにし、金属膜表面側から透明基板側に向かうにしたがって、段階的又は連続的にエッチングレートの違い膜にするようにした上述の構成によって、過剰なオーバーエッチングによるハーフトーン材料膜のダメージを防止し、かつ、このハーフトーン材料膜における金属膜の金属残りを防止することを可能にしている。また、金属膜は厚さ方向に連続する層からなる膜で構成されるので、各層の間にパーティクル等が付着することがないので、ピンホール等の欠陥発生のおそれがない。

【0029】これによって、高精度にハーフトーン型位相シフト量の制御が行なえ、パターン欠陥のないハーフトーン型位相シフトマスクを生成し得るハーフトーン型位相シフトマスクブランクが得られる。

【0030】前記ハーフトーン材料膜と接する金属膜のエッチングレートは、 $2\text{ nm/sec}$ 以上であることが好ましい。エッチングレートが $2\text{ nm/sec}$ 未満であると、エッチングレートが遅いので、金属膜の材料によっては、金属膜中の金属がハーフトーン材料膜に残ってしまうことを完全に除去する場合に、オーバーエッチングによるハーフトーン材料膜への影響が発生し好ましくない。

【0031】前記ハーフトーン材料膜としては、単層のハーフトーン型位相シフトマスクブランクの場合、金属、シリコン、酸素及び/又は窒素を主たる構成要素とすることができ、たとえば、酸化されたモリブデン及びシリコン（以下、 $\text{MoSiO}$ 系材料と称す）、窒化されたモリブデン及びシリコン（以下、 $\text{MoSiN}$ 系材料と称す）、酸化及び窒化されたモリブデン及びシリコン（以下、 $\text{MoSiON}$ 系材料と称す）、酸化されたタンタル及びシリコン（以下、 $\text{TaSiO}$ 系材料と称す）、窒化されたタンタル及びシリコン（以下、 $\text{TaSiN}$ 系材料と称す）、酸化及び窒化されたタンタル及びシリコン（以下、 $\text{TaSiON}$ 系材料と称す）、酸化されたタングステン及びシリコン（以下、 $\text{WSiO}$ 系材料と称す）、窒化されたタングステン及びシリコン（以下、 $\text{WSiN}$ 系材料と称す）、酸化及び窒化されたタングステン及びシリコン（以下、 $\text{WSiON}$ 系材料と称す）、酸化されたチタン及びシリコン（以下、 $\text{TiSiO}$ 系材料と称す）、窒化されたチタン及びシリコン（以下、 $\text{TiSiN}$ 系材料と称す）、酸化及び窒化されたチタン及びシリコン（以下、 $\text{TiSiON}$ 系材料と称す）、酸化されたクロム及びシリコン（以下、 $\text{CrSiO}$ 系材料と称す）、窒化されたクロム及びシリコン（以下、 $\text{CrSiN}$ 系材料と称す）、酸化及び窒化されたクロム及びシリコン（以下、 $\text{CrSiON}$ 系材料と称す）、フッ化されたクロム及びシリコン（以下、 $\text{CrSiF}$ 系材料と称す）

す）、等が挙げられる。なお、これらの物質は、ハーフトーン材料膜としての機能を損なわない範囲で、これらの化合物あるいはこれらの物質との混合物として、炭素、水素、フッ素、あるいはヘリウムなどを微量又は適量含んでもよい。

【0032】また、本発明では、たとえば、モリブデンシリサイドの酸化物、モリブデンシリサイドの窒化物、モリブデンシリサイドの酸化窒化物、タンタルシリサイドの酸化物、タンタルシリサイドの窒化物、タンタルシリサイドの酸化窒化物、タングステンシリサイドの酸化物、タングステンシリサイドの窒化物、タングステンシリサイドの酸化窒化物、チタンシリサイドの酸化物、チタンシリサイドの窒化物、チタンシリサイドの酸化窒化物、あるいは、これらの物質の1種以上と窒化ケイ素及び/又は金属窒化物との混合物などの物質も、ハーフトーン材料膜を構成する材料として使用可能である。

【0033】さらに、酸化されたモリブデンシリサイド（ $\text{MoSiO}$ ）、窒化されたモリブデンシリサイド（ $\text{MoSiN}$ ）、酸化及び窒化されたモリブデンシリサイド（ $\text{MoSiON}$ ）、酸化されたタンタルシリサイド（ $\text{TaSiO}$ ）、窒化されたタンタルシリサイド（ $\text{TaSiN}$ ）、酸化及び窒化されたタンタルシリサイド（ $\text{TaSiON}$ ）、酸化されたタングステンシリサイド（ $\text{WSiO}$ ）、窒化されたタングステンシリサイド（ $\text{WSiN}$ ）、酸化及び窒化されたタングステンシリサイド（ $\text{WSiON}$ ）、酸化されたチタンシリサイド（ $\text{TiSiO}$ ）、窒化されたチタンシリサイド（ $\text{TiSiN}$ ）、酸化及び窒化されたチタンシリサイド（ $\text{TiSiON}$ ）等と、従来一般的に表記されている物質もハーフトーン材料膜を構成する材料として使用可能である。

【0034】単層のハーフトーン型位相シフトマスクブランクに使用する好ましいハーフトーン材料膜としては、金属、シリコン及び、窒素を主たる構成要素とする、例えば、窒化されたモリブデン及びシリコン（ $\text{MoSiN}$ 系）などが耐酸性、耐光性、導電性、屈折率、透過率、エッチング選択性などの面から優れているので好ましい。また、後述するハーフトーン材料膜上に形成される窒素を含む金属膜との密着性や、その他の相性の面から考えても、ハーフトーン材料膜としては、 $\text{MoSiN}$ 系等が好ましい。

【0035】以上においては、単相のハーフトーン型位相シフトマスクブランクにおけるハーフトーン材料膜を掲げたが、主として位相シフト機能を受け持つ高透過率膜と主として遮光機能を受け持つ低透過率膜との2層以上の膜構造を有するものであってもよい。この場合には、例えば、高透過率膜としては、 $\text{SiO}_2$ 系被覆膜形成用塗布液を滴下し、スピンコート法により全面に広げ、その後、焼成してバインダの有機化合物を揮発させたSOG（スピン・オン・ガラス）膜などが挙げられ、低透過率膜としてはCr膜が挙げられる。

【0036】本発明の金属膜の材料としては、クロム(Cr)、モリブデン(Mo)、タングステン(W)、タンタル(Ta)、チタン(Ti)等の金属又はこれらの金属主成分とする合金、あるいは、前記金属の酸化物、窒化物、炭化物等が使用される。但し、前述のハーフトーン材料膜とエッチング特性が異なるものが好ましい。

【0037】そして、前記金属膜は、金属膜表面側から透明基板側へ向かうにしたがって、エッチングレートが速い膜にするために、たとえば、前記材料を組み合わせて積層したり、単層、または、複数層において、前記材料の酸化度、窒化度、炭化度を段階的又は連続的に変化させる。エッチングレートが段階的に変化するものとしては、例えば複数層が挙げられ、この複数層は、例えば、複数のチャンバー内でスパッタリングによって成膜することで得られる。エッチングレートが連続的に変化するものとしては、例えば連続膜が挙げられ、連続膜は、例えば、同一チャンバー内で単数又は複数のターゲットを備えたインラインスパッタリングによって成膜することで得られる。パターン断面を垂直にする点では、連続膜が好ましい。

【0038】具体的には、ハーフトーン材料膜がモリブデン及びシリコンを主成分とする材料の場合、金属膜は、CrN/CrC、CrN/Cr、CrN/CrF、CrN/CrO等の組み合わせが挙げられる。なお、これらの材料の中に、各金属膜の作用効果が変わらない程度に他の元素が含まれていても構わない。また、上述した連続膜の場合、例えば、CrN/CrCは、CrNとCrCとの間で、表面側から透明基板側に向かって連続的にC(炭素)が減少、N(窒素)が増加している状態を意味している。

【0039】具体的には、上記金属膜は、第2の発明のように、ハーフトーン材料膜とエッチング特性が異なる材料で構成する。エッチング特性が異なるとは、金属膜をウェットエッチングやドライエッチングでパターンニングする際にハーフトーン材料膜がそのウェットエッチングやドライエッチングでパターンニングされにくい材料をいう。

【0040】具体的膜材料としては、第3の発明のように、ハーフトーン材料膜をモリブデン及びシリコンを主成分とする材料が、金属膜をCrを主成分とする材料が、それぞれ挙げられる。

【0041】この場合には、金属膜(Cr)は、遮光機能をもっており、上述の効果(過剰なオーバーエッチングによるハーフトーン材料膜が受けるダメージを防止する効果、及び、このパターン形成領域内のハーフトーン材料膜上における金属膜の金属残りを防止する効果)に加え、ハーフトーン型位相シフトマスクにおけるハーフトーン材料膜上に、金属膜を残すことによってハーフトーン膜パターンの露光光の洩れを防止する等の効果が得ら

れるので好ましい。

【0042】また、第4の発明のように、エッチングレートを速くする成分を窒素、エッチングレートを遅くする成分を炭素とすることにより、透明基板側の金属膜の結晶粒が密になり、ハーフトーン材料膜との密着強度が大きくなるとともに、金属膜の反りが防止されるので好ましい。また、第4の発明において、例えば、モリブデンを含有するハーフトーン材料膜のように、膜応力が高く、基板変形を引き起こすような場合、その応力を相殺するように金属膜を構成する金属材料をクロムにすることによって、ハーフトーン材料膜の膜応力が低減され、基板変形が改善されるので、パターン位置精度を向上させることができる。尚、ハーフトーン材料膜の材料、金属膜を構成する材料は、応力低減の点から適宜選定することができる。

【0043】また、第5の発明によれば、透明基板側の金属膜の結晶粒が密になるので、ハーフトーン材料膜との密着強度が大きくなるとともに、金属膜の反りが防止される。また、金属(例えばモリブデン)及びシリコンを含有するハーフトーン材料膜の膜応力をも低減でき、それに伴い、基板変形も改善されるのでパターン位置精度を向上させることができる。

【0044】また、表面側の金属膜は導電性のよい材料となるので、レジスト膜を電子露光してパターンニングする際に、金属膜とレジスト膜との間で電荷の蓄積がなく、したがって、電子線の進行経路が安定し、高精度のパターンニングが可能となる。

【0045】導電性の善し悪しを決める評価方法の一つとして、シート抵抗があるが、前記金属膜の最上層、又は、最表面のシート抵抗値として、 $1\text{ M}\Omega/\square$ 以下であることが好ましく、さらに好ましくは $0.5\text{ M}\Omega/\square$ 以下が望ましい。そして、一般的に窒素を含む金属材料の方が炭素を含む金属材料よりエッチングレートが速いことから、上記構成によれば、金属膜はその表面側から透明基板側に向かって段階的及び/又は連続的にエッチングレートが速くなるように変化していることになる。この結果、ハーフトーン材料膜にダメージを与えることがなくかつ金属残りを除去してパターン欠陥のないハーフトーン型位相シフトマスクブランクが得られる。具体的には、ハーフトーン材料膜が、モリブデン及びシリコンを主成分とする材料の場合、金属膜をCrN/CrCにする等が挙げられる。

【0046】なお、金属膜の透明基板側の窒素含有量は、 $5\sim 60\text{ at}\%$ が好適であり、その含有量が $5\text{ at}\%$ 未満であると、結晶粒が密にならず、透明基板との密着強度が弱く、また、応力(反り)が発生しやすくなり、膜剥がれが発生するおそれが高くなる。

【0047】一方、窒素含有量が $60\text{ at}\%$ を超えると、エッチングレートが速くなり過ぎ、炭素を含む材料とのエッチングレートの差が大きくなってしまい、パタ



ーン形成がオーバーハング形状となって、垂直なパターンが得られないので、好ましくない。この場合、オーバーハング形状になると、金属膜の先端（端部）が欠けやすくなる。金属膜の先端（端部）が欠けた場合には、この欠けた金属膜が望ましくない箇所に付着して黒欠陥が発生することになる。パターン形状や生産性を考慮すると、窒素含有量の好ましい範囲は10～40at%で、より好ましい範囲は15～30at%である。また、垂直なパターンを得るためには、第11の発明のように、金属膜の表面側の炭素含有量を4～18at%にすることが好ましい。

【0048】また、前記金属膜が、金属膜の表面側から透明基板側に向かって、炭素が連続的に減少し、及び／又は窒素が連続的に増加する領域が存在する（CrNとCrCとの間）構成にすることによって、金属膜を複数層にする場合に比較して、各層との間にパーティクル等が付着することがないので、ハーフピンホール等の欠陥もなく、断面が垂直になるとともに、密着性が向上するので好ましい。

【0049】第6の発明によれば、金属膜上に反射防止膜を形成したことにより、描画の際、金属膜表面の多重反射を防止することによって、精度の高い転写をすることができ。

【0050】この反射防止膜としては、例えば、酸素を含む金属膜、酸素及び窒素を含む金属膜、あるいは、フッ素を含む金属膜等があり、具体的には、CrON、CrO、CrF等が挙げられる。好ましくは、金属膜を構成する金属を主成分とするものがよい。これは、パターンニングする際に、同じ種類のエッチング剤を使用できるからである。さらに好ましくは、上記反射防止膜の材料として、金属膜の主成分たる金属と少なくとも酸素とを含む材料がよい。なお、反射防止膜が金属（例えばクロム）、酸素、窒素を含む場合、酸素は2～60at%、窒素は10～35at%が好ましい。

【0051】また、第8の発明のように、金属膜と反射防止膜とを組成が連続的に変化する連続膜で構成することにより、金属膜と反射防止膜との間にパーティクル等が付着することがないので、ハーフピンホールなどの欠陥もなく、断面が垂直になるとともに、密着性が向上し、好ましい。

【0052】第9の発明は、透明基板上に、マスクパターンが形成されたハーフトーン材料膜を有するハーフトーン型位相シフトマスクにおいて、前記ハーフトーン材料膜に形成するマスクパターンは、上述の本発明にかかるハーフトーン型位相シフトマスクブランクの金属膜及びハーフトーン材料膜にマスクパターン形成処理を施して形成されたものであることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクである。したがって、パターン欠陥がなく、高精度にパターンニングされたハーフトーン型位相シフトマスクが得られる。

【0053】第10の発明は、ハーフトーン材料膜上であってマスクパターンが形成されている領域以外の領域、又は、マスクパターンが形成されている領域に、本発明の金属膜が形成されていることを特徴とする。マスクパターンが形成されている領域以外の領域、すなわち、マスクパターンが形成されている領域から外れた周辺領域等は、パターン転写の露光に寄与しない領域である。したがって、この領域を露光が通過すると、パターン露光を乱すおそれがあるので、この領域を光が通過しないようにすることが望ましい。この発明は、上記金属膜をこの領域に形成しておくことによって遮光して上記効果を得るものである。

【0054】また、一方、マスクパターンが形成されている領域内にあっては、マスクパターンにおける光半透過部に本来要求される機能は、光透過部との境界部のみで位相をシフトさせた光を通過させればよく、他の大部分（端部を除く部分）は、むしろ完全に遮光することが望ましいものである。そこで、上記発明では、マスクパターンの光半透過部の端部を除く部分には金属膜を形成させておくことによって、本来は完全に遮光されることが望ましい部分の遮光をより完全にすることを可能にするものである。

【0055】

【発明の実施の形態】以下に、実施例に基づき本発明をさらに詳細に説明する。

（実施例1）図1は実施例1に係わるハーフトーン型位相シフトマスクブランク、図2はハーフトーン型位相シフトマスクのそれぞれの構成を示す模擬的断面図、また、図3及び図4はハーフトーン型位相シフトマスクブランクの製造方法を説明するための模擬的断面図である。

【0056】本実施例に係わるハーフトーン型位相シフトマスクブランクは、石英からなる透明基板10上に、MoSiN系材料からなるハーフトーン材料膜11、CrN/CrCの金属膜12、CrONの反射防止膜13を順次積層した構成となっている。なお、前記金属膜12と反射防止膜13とは連続膜になっている。

【0057】詳述すれば、石英基板の主表面及び側面を精密研磨して、6インチ×6インチ、厚さ0.25インチの透明基板10を作成し、モリブデン（Mo）とシリコン（Si）の混合ターゲット（Mo：Si＝20：80mol%）を用いて、アルゴン（Ar）と窒素（N<sub>2</sub>）との混合ガス雰囲気中（Ar：10%、N<sub>2</sub>：90%、圧力：1.5×10<sup>-3</sup>torr）で、反応性スパッタリングにより、前記透明基板10上に、図3（a）に示すように、膜厚925オングストロームのMoSiNのハーフトーン材料膜11を形成した。

【0058】ここで、前記透明基板10は、石英以外に、蛍石、各種ガラス（たとえば、ソーダライムガラス、アルミノシリケートガラス、アルミノボロシリケー



トガラス等)などが用いられる。

【0059】このようにして得られたハーフトーン材料膜12の組成、光学特性を測定したところ、以下の結果が得られた。

【0060】組成=Mo:13at%、Si:40at%、N:47at%

屈折率=2.34

波長248nmにおける光透過率=5%

位相シフト量=180°

【0061】次に、前記ハーフトーン材料膜11上に、同一のチャンバー内に複数のクロム(Cr)ターゲットが配置されたインラインスパッタリング装置を用い、CrNはアルゴン(Ar)と窒素(N<sub>2</sub>)との混合ガス雰囲気、CrCはアルゴン(Ar)とメタン(CH<sub>4</sub>)との混合ガス雰囲気、CrONはアルゴン(Ar)と亜酸化窒素(N<sub>2</sub>O)との混合ガス雰囲気による反応性スパッタリングにより、図3(b)に示すように、金属膜と反射防止膜との合計膜厚が1000オングストロームのCrN/CrCの金属膜12及びCrONの反射防止膜13からなる連続膜を形成し、超音波洗浄を行ってハーフトーン型位相シフトマスクブランクを得た。

【0062】得られたハーフトーン型位相シフトマスクブランクの光学特性は、波長450nmでの光学濃度が4.0であり、波長365nmでの表面反射率は20%以下と良い結果が得られた。

【0063】図5はハーフトーン型位相シフトマスクブランクの組成をオージェ分光法により分析した結果を示す図である。この分析結果によれば、各層の組成は以下の通りであった。なお、金属膜及び反射防止膜中のCr、N、O、Cの各元素は、CrNとCrCとの間及びCrCとCrONとの間で連続的に変化した領域が存在している。

[CrN層] Cr...48~72at%、N...13~41at%、O...0~10at%、C...3~13at%

[CrC層] Cr...61~76at%、C...6~14at%、N...13~23at%、O...0~8at%

[CrON層] Cr...17~60at%、O...8~55at%、N...15~30at%、C...1~10at%

【0064】また、600gの荷重をかけて引っかき試験(100枚)を行なったところ、ハーフトーン材料膜11と金属膜12との間、金属膜12と反射防止膜13との間での膜剥がれは発生せず、良好な膜強度が得られた。これは、ハーフトーン材料膜11と接する金属膜12の透明基板側CrN膜の結晶粒が密になったことによる応力の減少と、金属膜12におけるCrNとCrCとの間及び金属膜12と反射防止膜13との間を連続的に組成変化する領域が存在する連続膜とすることにより、各層の間にパーティクル等が附着することがなく、また、大気中にさらされることがないので、表面が酸化されずに連続成膜されることによるものである。

【0065】次に、反射防止膜13上に、図3(c)に示すようにレジスト膜14を形成し、パターン露光及び現像によって、図4(a)に示すようにレジストパターン15を形成した。

【0066】そして、前述したパターンニングの後に、硝酸第2セリウムアンモニウム165gと、濃度70%の過酸素塩42mlとに純水を加えて1000mlとしたエッチング液を、温度19℃~20℃に保持し、このエッチング液によってウェットエッチングを施して、反射防止膜13及び金属膜12を、図4(b)に示すようにパターンニングした。

【0067】このようなパターンニングを行なった後において、エッチング残りによるハーフトーン材料膜11上への金属膜中の金属(Cr)の残存やオーバーハング形状による金属膜、反射防止膜の先端の欠けによる黒欠陥もなかった。

【0068】これは、金属膜12および反射防止膜13とハーフトーン材料膜11とが互いに選択エッチング可能であること、すなわち、金属膜12及び反射防止膜13と、ハーフトーン材料膜11とのエッチング特性が異なることによるものであり、かつ、ハーフトーン材料膜11に接する金属膜12のエッチングレートが、ハーフトーン材料膜11よりも速いこと、具体的には、ハーフトーン材料膜と接する金属膜のエッチングレートが2nm/sec以上であることによるものである。なお、このエッチングレートは、後述するように、Cr単体よりも速い。

【0069】次に、前記反射防止膜13、金属膜12のパターンをマスクにして、CF<sub>4</sub>とO<sub>2</sub>との混合ガスによるドライエッチングによって、図4(c)に示すように、ハーフトーン材料膜11の露出部分を除去してハーフトーン材料膜パターン11を形成した。

【0070】これにより、硫酸によって前記したレジストパターン15を剥離し、さらに、硫酸第2セリウムアンモニウム165gと濃度70%の過酸素塩42mlとに純水を加えて1000mlにしたエッチング液を施して、反射防止膜13金属膜12を除去して、図4(d)に示すように、所望パターンのハーフトーン材料膜パターン11を備えたハーフトーン型位相シフトマスクを得た。

【0071】こうして得られたハーフトーン型位相シフトマスクは、そのハーフトーン材料膜パターン11にダメージはみられず、位相シフト量も180°-2°の範囲内に収められており、信頼性の高いハーフトーン型位相シフトマスクであった。

【0072】(比較例1)また、比較のために、前記実施例1のハーフトーン材料膜11上に、膜厚300オングストロームのCrからなる第1金属膜と、膜厚150オングストロームのCrNからなる第2金属膜を、それぞれ異なったチャンバーで反応性スパッタリングにより

形成した他は、実施例1と同様にしてハーフトーン型位相シフトマスクブランクおよびハーフトーン型位相シフトマスクを作成した。

【0073】こうして得られたハーフトーン型位相シフトマスクブランクについて引っかかり試験を行なったところ、100枚の試験片中8枚が、第1金属膜と第2金属膜との間で剥離が発生し、密着強度が不十分であった。また、ハーフトーン型位相シフトマスク作製時において、ハーフトーン材料膜の表面にダメージが発生し、そのために所望の位相差( $180^{\circ}-2^{\circ}$ の範囲内)が得られないという不具合を生じた。

【0074】これは、前記Cr膜とCrN膜のエッチングレートが、それぞれ1.5nm/sec、2.2nm/secであり、パターニングする際における、ハーフトーン材料膜と接するCrからなる第1金属膜のエッチングレートが、この第1金属膜上に形成されるCrNからなる第2金属膜のエッチングレートよりも遅いことに起因するものと推定される。

【0075】また、このハーフトーン型位相シフトマスクの中には、ハーフトーン材料膜上のCr膜とCrN膜とがそれぞれ異なったチャンバー内で成膜しているの、各チャンバーへの基板の搬送時にパーティクルが付着したことによるハーフピンホール、黒欠陥のあるものもみられた。

【0076】なお、前記実施形態において示した各構成や寸法等は一例であって、設計要求等に基づき種々変更可能である。たとえば、前記実施形態においては、ハーフトーン材料膜11上に形成した金属膜12、反射防止膜13を全て除去したハーフトーン型位相シフトマスクを示したが、これに限らず、ハーフトーン材料膜上の適所に金属膜や反射防止膜を形成させた金属膜等のパターンを設けて、マスクの遮光性を向上させることも可能である。このハーフトーン型位相シフトマスクの代表例を図6及び図7に示す。

【0077】図6に示す例は、マスクパターン形成領域以外の領域である周辺領域において、ハーフトーン材料膜上に金属膜及びその反射防止膜を形成したものである。この金属膜は遮光する機能を受け持つ。すなわち、この周辺領域を露光光が通過できないようにするものである。これによって、以下の問題点を解決する。すなわち、位相シフトマスクは、縮小投影露光装置(ステッパ)のマスク(レティクル)として用いられる。このステッパを用いてパターン転写を行うときは、ステッパに備えられた被覆部材(アパーチャー)によって位相シフトマスク転写領域のみを露出させるように周縁領域を被覆して露光を行う。しかしながら、このアパーチャーを、精度よく転写領域のみを露出させるように設置することは難しく、多くの場合、露出部が転写領域の外周周辺の非転写領域にはみでてしまう。通常、マスクの非転写領域にはこのはみだしてきた露光光を遮断するため

に遮光膜が設けられる。ハーフトーン型位相シフトマスクの場合は、この遮光膜として半透光膜が設けられている。しかし、この半透光膜は露光光を完全に遮断するものではなく、1回の露光によっては実質的に露光に寄与できない程度の僅かな量ではあるが露光光を通過させる。それゆえ、繰り返しのステップ時にこのはみだしによって半透光膜を通過した露光光がすでにパターン露光がなされた領域に達して重複露光がされたり、あるいは他のショットの際に同様にはみだしによる僅かな露光がされた部分に重ねて露光する場合が生ずる。この重複露光によって、それらが加算されて露光に寄与する量に達して、欠陥が発生するという問題があった。上記遮光を受け持つ金属膜はこの問題を解消するものである。

【0078】図7に示す例は、マスクパターンが形成されている領域内にあって、マスクパターンの光半透過部表面の端部を除く部分に金属膜及びその反射防止膜を形成させておくことによって、本来は完全に遮光されることが望ましい部分の遮光をより完全にするようにしたものである。すなわち、マスクパターンが形成されている領域内にあっては、マスクパターンにおける光半透過部に本来要求される機能は、光透過部との境界部のみで位相をシフトさせた光を通過させればよく、他の大部分(端部を除く部分)は、むしろ完全に遮光することが望ましいものである。

【0079】そこで、マスクパターンの光半透過部表面の端部を除く部分には金属膜を形成させておくことによって、本来は完全に遮光されることが望ましい部分の遮光をより完全にすることを可能にしたものである。また、例えば、被転写体表面に段差があって、被転写体の上に形成されているレジストの膜厚が場所によって大きく異なるような場合、レジスト膜厚の薄い部分にハーフトーン材料膜の光半透過部(本来は遮光すべき部分)を透過して僅かな露光がなされると、その薄いレジストが現像によってさらに薄くなる。すると、エッチングの際に、いわゆる膜減りが生ずる。遮光すべき部分を完全に遮光することによってこの膜減りを防止できる。

【0080】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、高精度のパターニングが可能で、かつ、耐酸性ならびに信頼性の高いハーフトーン型位相シフトマスクブランクおよびハーフトーン型位相シフトマスクを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1に係わるハーフトーン型位相シフトマスクブランクの構成を示す模擬的断面図である。

【図2】本発明の実施例1に係わるハーフトーン型位相シフトマスクの構成を示す模擬的断面図である。

【図3】本発明の実施例1に係わるハーフトーン型位相シフトマスクブランクの製造方法を説明するための模擬

的断面図である。

【図4】本発明の実施例1に係わるハーフトーン型位相シフトマスクブランクの製造方法を説明するための模擬的断面図である。

【図5】本発明の実施例1に係わるハーフトーン型位相シフトマスクブランクのオージェ分光分析結果を示す図である。

【図6】本発明の他の実施例の説明図である。

【図7】本発明の他の実施例の説明図である。

【図8】ハーフトーン型位相シフトマスクの従来の製造方法の一例を示す模擬的断面図である。

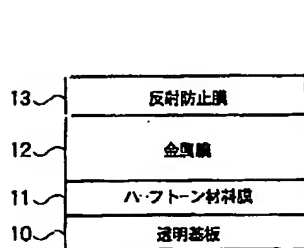
【図9】ハーフトーン型位相シフトマスクの従来の製造方法の他の例を示す模擬的断面図である。

【図10】ハーフトーン型位相シフトマスクの従来の製造方法のさらに他の例を示す模擬的断面図である。

【符号の説明】

- 10 透明基板
- 11 ハーフトーン材料膜
- 12 金属膜
- 13 反射防止膜
- 14 レジスト膜
- 15 レジストパターン

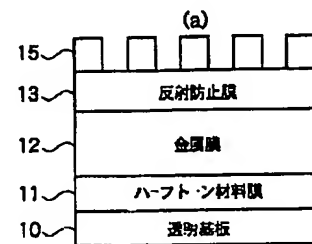
【図1】



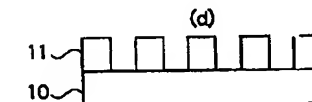
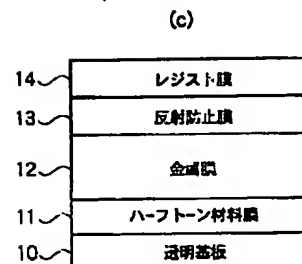
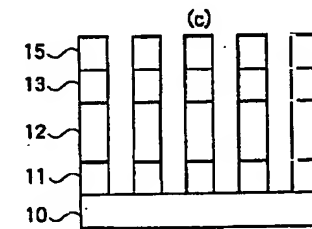
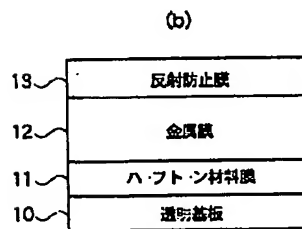
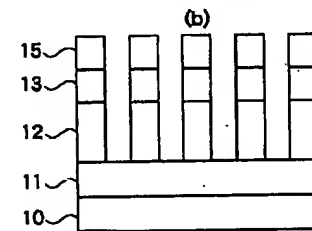
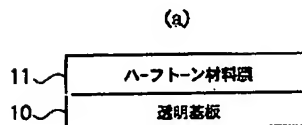
【図2】



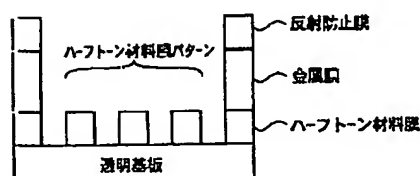
【図4】



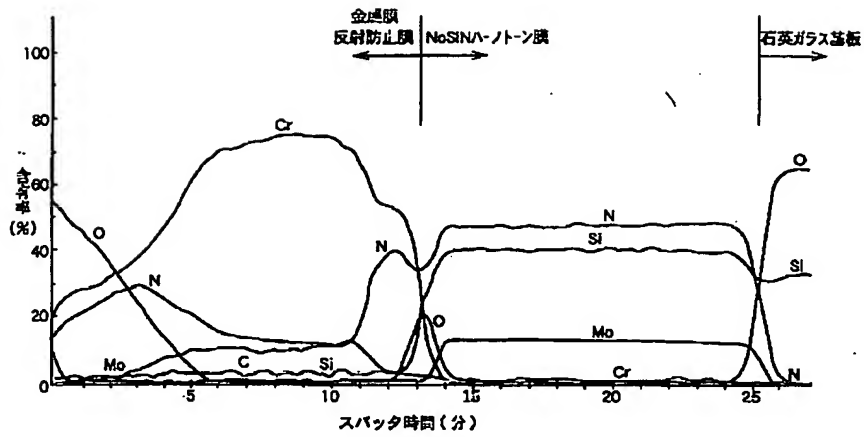
【図3】



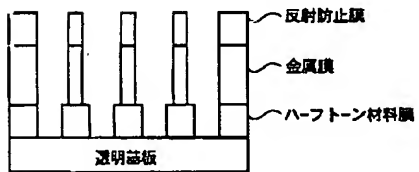
【図6】



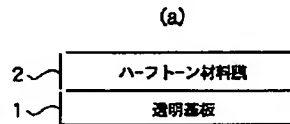
【図5】



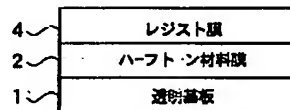
【図7】



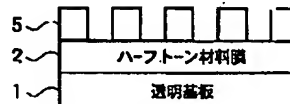
【図8】



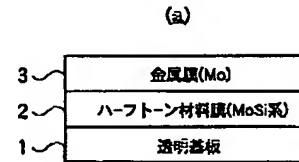
(b)



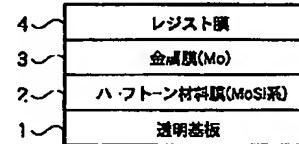
(c)



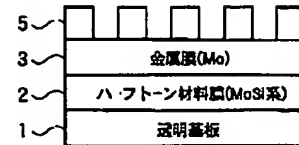
【図9】



(b)

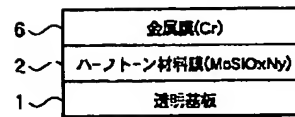


(c)

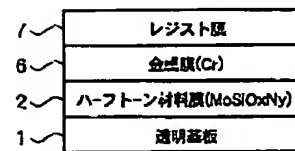


【図10】

(a)



(b)



(c)

